

三维有序大孔 Ag/ZrO₂-TiO₂: 制备及紫外光催化降解染料和水杨酸性能

李 莉^{1,2} 赵月红² 路 露² 马慧媛^{*,1} 刘 波^{*,1}

(¹ 哈尔滨理工大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150080)

(² 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用聚苯乙烯(PS)微球作为模板剂,经溶胶-凝胶及煅烧后处理的方法制备了三维有序大孔(3DOM)复合材料 Ag/ZrO₂-TiO₂。通过 FTIR、XRD、XPS、N₂ 吸附-脱附和 SEM-EDS 等对其进行了表征。结果显示,经 PS 微球作用后的复合材料 Ag/ZrO₂-TiO₂ 具有锐钛矿晶型结构,其 Ag 以单质形式存在。该复合材料的孔结构高度有序,属三维有序大孔,平均孔直径为 120 nm,孔壁由紧密堆积的 Ag/ZrO₂-TiO₂ 纳米晶粒组成,孔收缩率约为 40%。该复合材料表现出较好的紫外光催化降解水杨酸和甲基橙等染料性能,其活性明显高于商用光催化剂(Degussa P-25)、Ag/ZrO₂-TiO₂ 和 3DOM ZrO₂-TiO₂,在 90 min 内对甲基橙的降解率达 80.1%。

关键词: Ag/ZrO₂-TiO₂; 三维有序大孔材料; 制备; 光催化; 降解

中图分类号: O643.36[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1131-08

Three-Dimensionally Ordered Macroporous Ag/ZrO₂-TiO₂: Preparation and UV Photocatalytic Activity for Dyes and Salicylic Acid Degradation

LI Li^{1,2} ZHAO Yue-Hong² LU Lu² MA Hui-Yuan^{*,1} LIU Bo^{*,1}

(¹ Mobile Postdoctoral Center of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(² Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) composite Ag/ZrO₂-TiO₂ was prepared by the sol-gel method using a polystyrene (PS) latex sphere as the template. The title material was characterized by FTIR, XRD, XPS, TEM, N₂ adsorption-desorption and SEM-EDS. The results show that the title composite Ag/ZrO₂-TiO₂ is in anatase crystalline structure, and the silver species in the Ag/ZrO₂-TiO₂ is metallic Ag⁰. The composite material is in 3DOM structure with an average pore diameter of 120 nm. The pore wall is closely stacked by the Ag/ZrO₂-TiO₂ nanocrystals, and the macroporous shrinkage rate is ca.40%. The Results for photocatalytic degradation of dye and salicylic acid under UV light irradiation show that the activity of 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ is better than that of Degussa P-25, Ag/ZrO₂-TiO₂ and 3DOM ZrO₂-TiO₂, and the degradation rate of methyl orange is 80.1% within 90 min.

Key words: Ag/ZrO₂-TiO₂; 3DOM; synthesis; photocatalysis; degradation

环境污染与防治已成为全球性普遍关注的重要课题,有关染料废水的处理也由此成为重要研究内

容。光催化环保应用是近十几年来最为活跃和引人注目的领域,所使用的催化剂如 TiO₂ 等可将许多有

收稿日期:2011-10-10。收修改稿日期:2012-02-09。

国家自然科学基金(No.21071038),黑龙江省自然科学基金(No.B201106),黑龙江省教育厅科学技术项目(No.12511592),黑龙江省博士后资助经费(No.LBH-Z11108),哈尔滨市科技创新人才研究专项资金(No.2010RFLXG004),齐齐哈尔大学研究生创新科研课题(YJSCX2010-017X)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:qqhrll@163.com

毒、难降解的有机污染物完全降解矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机离子^[1-2]。 TiO_2 是一种传统的半导体材料,由于其价廉、无毒、高催化活性、化学性质稳定等特点,使其成为具有广阔应用前景的光催化材料^[3-6]。但 TiO_2 、 ZrO_2 等单一半导体材料的载流子复合率较高,量子效率较低等缺陷在一定程度上也限制了其实用的进程。鉴于此,目前的研究多集中于通过贵金属掺杂、非金属元素掺杂、两种半导体复合等手段对 TiO_2 等单体进行修饰,或通过改善孔材料形貌来进一步优化其性能,从而提高光催化活性^[7-9]。

三维有序大孔(3DOM)材料的孔径大(≥ 50 nm)且规则有序。在催化反应中,3DOM 材料优异的形貌可使反应分子更易达到活性中心,更适于大分子或生物分子的催化、转化过程,能实现高效选择分离和催化,显示了较高的催化效率^[10-11]。已有研究显示,作为载体的 3DOM 材料,负载上高活性的半导体材料或半导体复合材料,如 3DOM Cu_2O 、3DOM Pt/TiO_2 、3DOM ZrO_2 和 3DOM $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{2+x/2}$ 等都可以达到较好的催化效果^[12-15]。

本工作在我们已有研究的基础上^[16-17],利用 PS 微球作为模板剂,结合溶胶-凝胶法制备了 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料。一方面是通过贵金属 Ag 的掺杂来抑制半导体光生电子-空穴对的复合,有效地俘获激发电子,同时,通过两种半导体氧化物 ZrO_2 和 TiO_2 的复合,来形成有效的电荷分离^[18];另一方面,通过以聚苯乙烯为模板,使产物的孔道排列更加规则有序、周期性更强、孔径更均一、孔结构分布更均匀,从而使 3DOM 大孔复合材料的光催化活性被提高。通过选择甲基橙等染料和水杨酸作为反应物,对所合成 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的光催化活性进行了考察,获得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

按文献^[16]方法制备了直径为 200 nm 左右的单分散聚苯乙烯(PS)微球,PS 胶晶则是采用离心技术组装。异丙氧基钛(TTIP, 98%)和正丁氧基锆(80%)购于德国 ABCR 化学试剂公司,苯乙烯购于天津市光复精细化工研究所, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 购于天津凯通化学试剂有限公司,甲基橙(MO)、罗丹明 B(RB)、二甲酚橙(XO)、中性红(NR)和水杨酸(SA)均为市售分析纯,全部实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶的制备

将 1.5 mL 异丙氧基钛(TTIP)和 0.5 mL 正丁氧基锆与 13 mL 异丙醇混合均匀,所得混合物记为 A。另取 0.14 mmol AgNO_3 溶于 0.6 mL 去离子水中,再加入 2.5 mL 异丙醇,所得混合物记为 B。然后,缓慢将 B 滴加到上述 A 溶液中,得到 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶。

1.2.2 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料的制备

将 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶滴加到离心干燥的 PS 胶球上,抽滤,室温下干燥。所得 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 颗粒状凝胶置于马弗炉中,500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 7 h,最终产物为浅黄色粉末。上述合成样品标记为 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 。同时,未经 PS 作用的样品标记为 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 。

1.3 催化剂的表征

样品的 XRD 图采用德国 Bruker-AXS (D8)X 射线衍射仪进行分析,该仪器配备的是固体二维探测器和新型的 NaI 晶体闪烁计数器,辐射源为石墨单色器滤波的 $\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 06$ nm,靶电压及电流为 40 kV 和 40 mA,扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。样品 XPS 的测试在 VG ESCALAB MK II 型光电子能谱仪上进行。以 $\text{Al K}\alpha$ X 射线($h\nu=1\ 486.6$ eV)作为激发源,真空度为 1×10^{-6} Pa。以样品中的碳氢 C1s ($E_b=284.6$ eV)作为能量校正。样品的 SEM-EDS 分析采用 Hitach 公司的 S-4300 扫描电镜,工作电压 5 kV。样品的比表面积和孔径由美国康塔公司(Quantachrome Instruments)的 Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪,测定温度为 77 K。用美国 PerkinElmer Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪以 KBr 压片法测试了样品的 FTIR 谱,测试范围为 $4\ 000\sim 400$ cm^{-1} 。用北京普析通用公司生产的 TU-1901 紫外-可见双光束分光光度计在 λ_{max} 处测定染料的吸光度。

1.4 光催化实验

光催化反应装置为自制,该装置由圆柱形玻璃外管和一个石英套环绕的内置光源两部分构成。催化剂和染料形成的悬浮液包围着光源。通过回流水冷却控制反应温度为 (20 ± 2) $^\circ\text{C}$,光程长约 2 cm。所用紫外光源为 125 W 高压汞灯(主要发射线为 313.2 nm)。

催化剂分散于新配的染料等反应溶液中(浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),形成的悬浮液经超声 10 min、避光搅拌 30 min 处理,使催化剂在反应液中分散均匀且达到吸附-脱附平衡。然后,将光强度稳定的光源放置

在反应液中,剧烈搅拌,反应溶液与空气相通。反应过程中,每间隔一定时间取样,并离心分离,所获上清液通过 TU-1901 紫外-可见双光束分光光度计测定其浓度。

2 结果与讨论

本文利用溶胶-凝胶-模板法制备三维有序大孔复合材料 Ag/ZrO₂-TiO₂。首先,通过自组装制备均匀和单分散的聚苯乙烯(PS)微球,离心干燥后即得三维有序排列紧密 PS 模板。然后,将制得的 Ag/ZrO₂-TiO₂ 溶胶滴加到 PS 微球模板的表面和空隙间,溶胶干燥后,煅烧即得到 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 复合材料,其合成过程如图 1 所示。

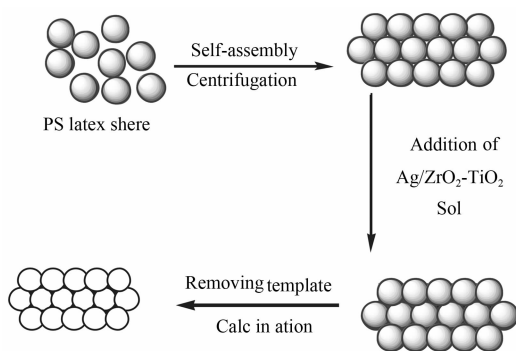


图 1 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 复合材料合成过程示意图

Fig.1 Schematics for composite material 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ preparation

2.1 FTIR 分析

为了研究 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 煅烧前后 PS 微球的变化情况,我们进行了 FTIR 检测,相关数据见图 2。由图 2 可知,聚苯乙烯 PS 微球的红外光谱中

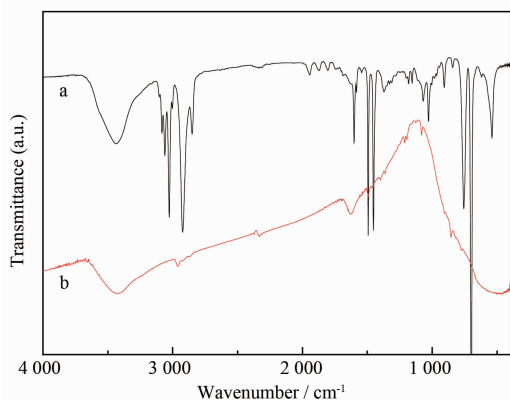


图 2 PS (a)和 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ (b) 的傅立叶变换红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of PS (a) and 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ (b)

有苯环的振动吸收峰,其分别出现在 1 452、1 493 和 1 601 cm⁻¹ 处;而 2 920、3 025 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环中 C-H 键的伸缩振动,证明了产物中有苯环存在;此外,在 690~770 cm⁻¹ 内有 2 个强吸收峰(696、756 cm⁻¹),说明苯环为一元取代物,同时也证明了产物是聚苯乙烯^[19-20]。而在 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的红外光谱图中没有观察到聚苯乙烯的吸收峰,这说明经煅烧处理后的 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 中 PS 胶球已被除去,该结果与后面的 SEM-EDS 结果相一致。

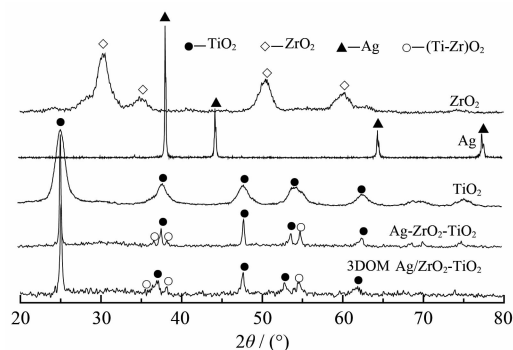


图 3 Ag、ZrO₂、TiO₂、Ag/ZrO₂-TiO₂ 和 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns for Ag、ZrO₂、TiO₂、Ag/ZrO₂-TiO₂ and 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂

2.2 XRD 检测

为探测复合材料的晶型结构,我们对复合材料 Ag/ZrO₂-TiO₂、Ag、TiO₂ 和 ZrO₂ 进行了 XRD 检测,结果见图 3。由图 3 可见,纯 TiO₂ 主要为锐钛矿结构,衍射峰主要位于衍射角 2θ 为 25.31°、37.90°、48.02°、54.64°和 62.83°处(PDF 21-1272);纯 ZrO₂ 为四方晶相,衍射峰主要位于 30.1°、34.5°、50.4°和 60.1°处(PDF 17-0923);纯 Ag 为立方相晶型结构,其主要在 2θ 为 38.21°、44.47°、64.47°和 77.48°处有明显的特征衍射峰(PDF 03-0921)。而所合成的 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 和 Ag/ZrO₂-TiO₂ 的衍射峰以 TiO₂ 锐钛矿相特征衍射峰为主,但稍有变化,出现了新的(Ti-Zr)O₂ 氧化物的弱衍射峰,这说明 ZrO₂ 和 TiO₂ 间有一定的相互作用^[21-22]。从图 3 中还可观察到,2 种复合材料的衍射峰比 TiO₂、ZrO₂ 的衍射峰窄,这一结果说明所合成的复合材料的晶粒尺寸较大^[23]。而 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的衍射峰又比 Ag/ZrO₂-TiO₂ 的稍宽,这应该是 3DOM 结构对其的晶粒尺寸有所影响的结果。另外,从 XRD 图中,我们没有观察到 Ag 和 ZrO₂ 的特征衍射峰,其可能的原因一是由于合成

过程中 Ag 和 ZrO_2 加入量较低而未检测到, 二是由于 Ag 单质颗粒在复合材料表面上形成了均一的分散相^[24-25]以及 ZrO_2 在复合物中可能以无定形态存在的结果^[26]。

2.3 XPS 的测定

为了研究 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料表面各元素的化学形态, 我们对复合材料进行了 XPS 检测, 结果见图 4。

由图 4(A)所示的 XPS 图中可见, 复合材料中仅存在 Ag、Ti、Zr、O 和 C 5 种元素, C 元素可能是有机物未完全焙烧干净和仪器本身所偶尔带有的碳氢化合物所致^[27]。图 4(B)为复合材料中 Zr 在 $\text{Zr}3d_{5/2}$ 和 $\text{Zr}3d_{3/2}$ 结合能区的 XPS 谱图, 其结合能分别为 181.7 和 184.2 eV, 说明 Zr 是以 Zr^{4+} 形式存在^[28]。图 4(C)为

O1s 的 XPS 谱图, 在结合能 529.7 eV 处出现一个窄谱峰, 这应属于氧化物的晶格氧^[29]。在图 4(D)中, 复合材料中 Ti 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的电子结合能分别为 458.3 和 464.1 eV, 表明 Ti 是以 Ti^{4+} 形式存在^[30]。同时, 我们也发现, 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料与纯 TiO_2 和 ZrO_2 中 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{Zr}3d$ 的电子结合能相比, 略有变小, 位移变化不是很大, 这应归因于 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 中少量 $(\text{Ti-Zr})\text{O}_2$ 的存在^[31-32]。图 4(E)为复合材料中 Ag 在 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的特征谱峰^[33], 说明 Ag 在产物中是以单质 (Ag^0) 形式存在, 并非是离子 (Ag^+) 形式。该单质的生成是由于在制备过程中 AgNO_3 中的 Ag^+ 发生了下述氧化还原反应, 此结果与 Rengaraj 等^[34]报道的结果很相似。

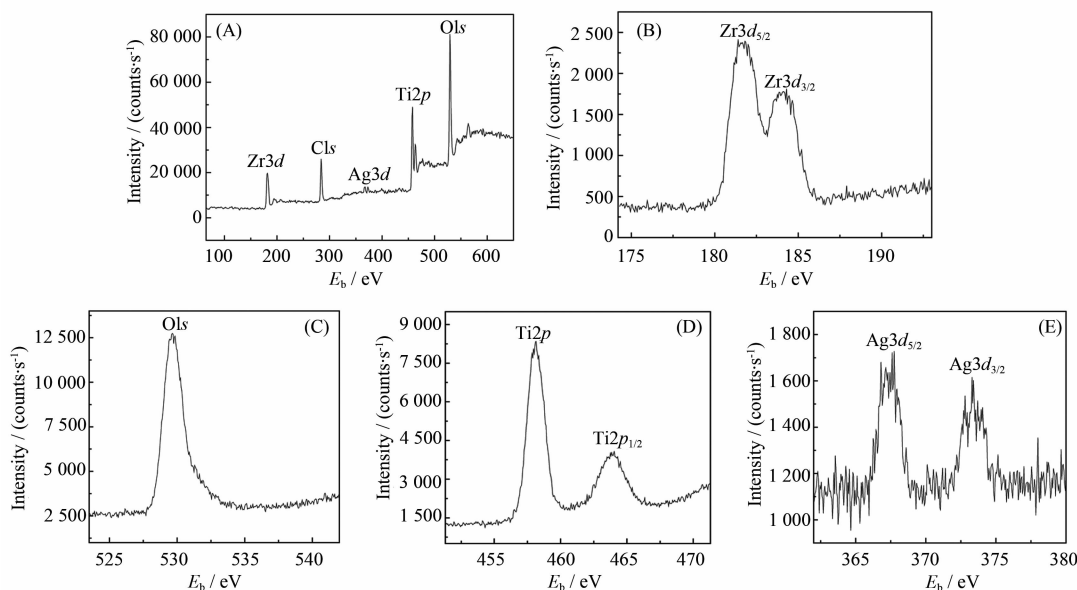
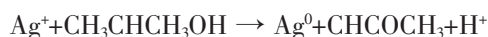


图 4 复合材料 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of the synthesized composite 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$

2.4 N_2 吸附-脱附测定

为了研究 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料和 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末的表面物理化学特性, 我们对 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 进行了 N_2 吸附-脱附测定, 结果见图 5 和表 1。由图 5 可见, 两种复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线均呈现 IV 型吸附曲线类型, 根据 IUPAC 定义, 具有介孔结构。这一类型的最大特点是具有滞后环, 其滞后环的形成与中孔毛细凝结现象有关, 当 p/p_0 增大到一定时达到最大吸附, 并且其滞后环都属于 H2 型, 这种类型的吸附剂属于多孔结构, 其特点是孔成瓶形状或细口宽瓶的

毛细管状, 表面孔型为墨水瓶型, 瓶肚部分发生了毛细凝结现象^[35]。3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的介孔结构应归因于该复合材料的孔壁所致。由图 5 两种复合材料 BJH 孔径分布曲线可知, 与粉末 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 相比, 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 孔径分布更为均匀, 这可能是合成过程中将溶胶填充于聚苯乙烯微球间, 使催化剂内部结构组成更加均一的结果。

由表 1 数据可知, 与 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末相比, 3DOM $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料的平均孔径、孔体积均小于 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末, 相应的比表面积略大于 $\text{Ag/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末, 这说明采用 PS 胶球作用后的复合

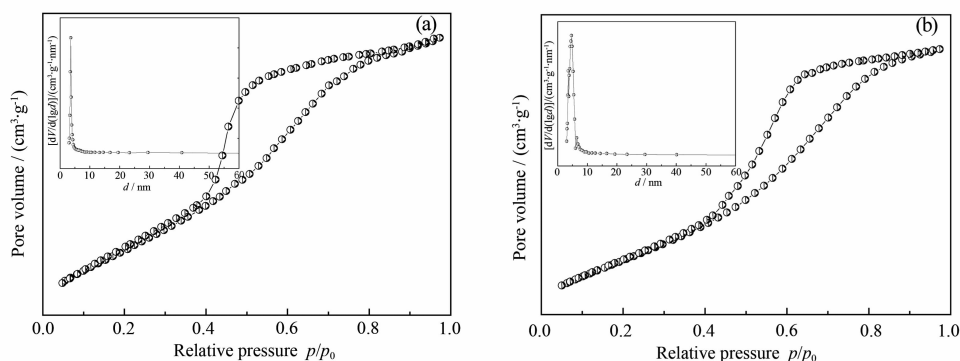


图5 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂(a)和 Ag/ZrO₂-TiO₂(b)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线(内插图)

Fig.5 Nitrogen-adsorption isotherms and BJH pore size distribution(inset) of 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ (a) and Ag/ZrO₂-TiO₂(b)

表1 Ag/ZrO₂-TiO₂ 和 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的比表面积、平均孔径及孔体积

Table 1 BET surface area, average pore diameter and pore volume of Ag/ZrO₂-TiO₂ 和 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter / nm	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)
Ag/ZrO ₂ -TiO ₂	174.2	4.5	0.24
3DOM Ag/ZrO ₂ -TiO ₂	182.0	3.6	0.19

材料,可在一定程度上提高复合材料的比表面积,从而有利于提高复合材料的光催化活性。

2.5 SEM 分析

图6是聚苯乙烯和3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂的SEM图。从图6(A)可以看出,所合成的聚苯乙烯微球十分均匀,为单分散和紧密堆积的结构,其平均直径为200 nm左右。该PS胶球的获得与苯乙烯在聚合过程中的搅拌速度缓慢且恒定在300 r·min⁻¹,以及离心分离PS胶球的速度恒定在1000 r·min⁻¹这两个因素分不开。图6(B)聚苯乙烯微球虽然十分均匀,但

还存在着极少的点缺陷,可能是制备过程中PS球部分破碎所致^[36]。图6(C-D)是复合材料煅烧除去PS后的不同倍数SEM图,从图中可以观察到3DOM复合材料排列整齐有序,大孔尺寸基本一致,其孔径大小约为120 nm,孔壁由紧密堆积的Ag/ZrO₂-TiO₂纳米晶粒组成。孔的大小主要取决于模板PS微球的直径,从图6中观察可知,3DOM复合材料的孔径比PS微球的直径要小,这应归因于煅烧过程中孔径的收缩所致^[37],通过计算我们得到得其收缩率约为40%。

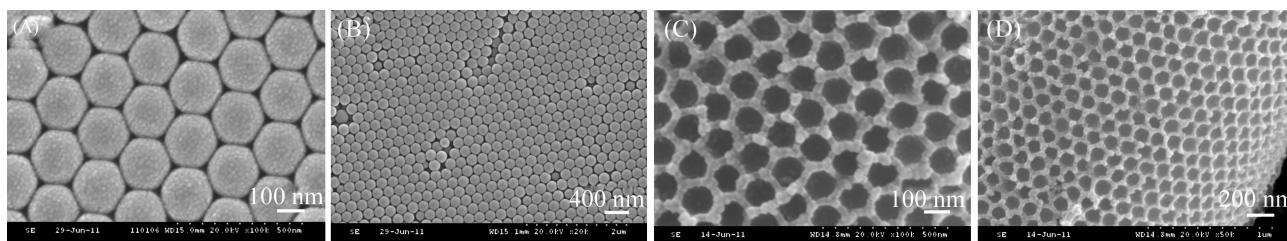


图6 聚苯乙烯(A-B)和3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂(C-D)的SEM图

Fig.6 SEM images of PS(A-B) and 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂(C-D)

2.6 SEM-EDS 分析

图7为合成产物3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂的SEM-EDS能谱分析图。从图7中可以看出,合成产物主要以O、Ti、Zr、Ag等元素组成,不含其它杂质元素,说明经过500℃煅烧后,复合材料中的PS已被完全除去。表2为3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂中各元素的含量,从表2数据可知,各元素的含量与理论投料比比较接近。

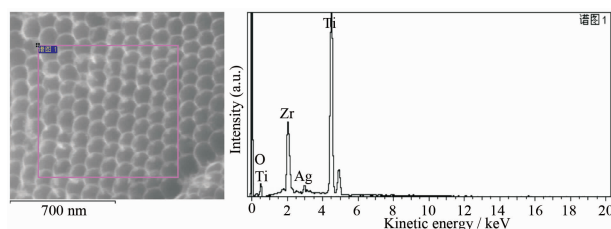


图7 合成产物的3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂的EDS谱图

Fig.7 EDS spectrum of the composite 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂

表 2 合成产物 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 中 O、Ti、Zr、Ag 元素的含量Table 2 Contents of O, Ti, Zr, Ag elements in the synthesized composite 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂

Element	Weight / %	Atomic fraction / %
O	21.14	48.91
Ti	52.23	40.60
Zr	23.13	9.39
Ag	3.20	1.10
total	100.00	

2.7 紫外光催化实验

为了考察 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 复合材料的光催化活性,在紫外光照射作用下,分别进行了 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂、3DOM ZrO₂-TiO₂、Ag/ZrO₂-TiO₂ 和市售 P-25 光催化降解甲基橙的活性研究。相关实验结果如图 8 所示。

从图 8(a)可以看出,与紫外直接光催化降解相比,在紫外照射条件下 P-25、Ag/ZrO₂-TiO₂、3DOM ZrO₂-TiO₂ 和 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 均具有一定的光催化活性,并且 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的紫外光催化降解甲基橙的效果明显高于其它体系,这不仅仅应归因于其略高的比表面积,而更主要是因为该复合材料高度有序的大孔结构,能够增强本身的周期性,使其与甲基橙的接触面积变大,从而使其光催化活性进一步被提高。其中,Ag/ZrO₂-TiO₂ 复合材料由于不具有 3DOM 结构,使之与 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 相比反应分子较难达活性中心^[38],其光催化活性降低。而 3DOM ZrO₂-TiO₂ 虽具有 3DOM 结构,但缺少贵金属 Ag 的掺入,催化剂表面的光生电子-空穴对再结合的效率较低。因此,3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 光催化活性更高。

图 8(b)中 $-\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 基本呈线性

关系,这说明染料甲基橙的降解遵循准一级反应动力学。经计算,3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂、Ag/ZrO₂-TiO₂、3DOM ZrO₂-TiO₂、市售 P-25 和紫外直解的光催化降解甲基橙的表观反应速率常数分别为 0.017 52、0.004 553、0.006 402、0.001 396 和 0.000 942 4 min⁻¹。8(c)是 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 紫外光催化降解甲基橙溶液在随反应时间变化的吸收光谱图。从图 8(c)中可以看出,随着紫外光照射时间的增加,甲基橙被降解速度较快,当降解时间达到 90 min 后,甲基橙的降解率达 80.1%。

为进一步考察复合材料 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的催化性能,我们还在紫外光照射下进行了 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 对不同结构染料和水杨酸光催化活性的实验。其中,MO 为偶氮结构,XO 为醌式结构,而 NR 为杂环结构,RB 为荧光染料,结果见图 8(d)。由图 8(d)所示,4 种染料(MO、RB、XO 和 NR) 和水杨酸均被不同程度降解。其中,MO 在 90 min 内被降解的效果与 RB 和 NR 相比略差,其可能的原因:一方面,MO 的偶氮结构更加稳定,降解较难;另一方面,由于 MO 在光催化反应中吸附性较弱,而吸附更有利光催化反应的发生^[39]。另外,本文选择水杨酸作为一种反应物,目的是考察 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 在无

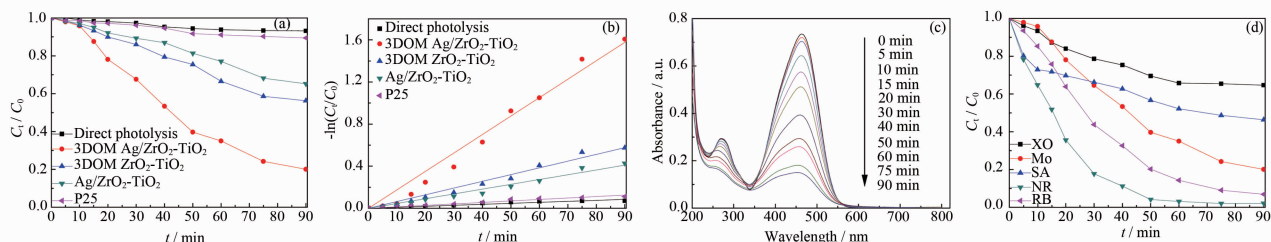


图 8 (a)不同催化剂紫外光催化甲基橙降解图;(b)不同催化剂紫外光催化甲基橙动力学结果图;(c)3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 紫外光催化降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱;(d)3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 紫外光催化降解染料和水杨酸结果图

Fig.8 (a)UV-light photocatalytic degradation methyl orange profiles with different photocatalysts;(b)UV-light photocatalytic degradation methyl orange kinetics with different photocatalysts;(c) UV-Vis absorption spectra of 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ UV-light photocatalytic degradation methyl orange;(d)Results of 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ UV-light photocatalytic degradation for dyes and salicylic acid

染料敏化作用中的活性。研究表明,3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 在紫外光照射下的光催化活性具有一定的广泛性,可有效降解染料和非染料类物质。

2.8 光催化降解机理

根据催化剂的光催化实验结果,本文探讨了其可能存在的机理和提高光催化性能的原因,具体讨论如下:催化剂 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 中 TiO₂ 和 ZrO₂ 结合后形成了(Ti-Zr)O₂ 氧化物,它们间的相互作用使得锆进入到 TiO₂ 的晶格中,形成了 Zr-O-Ti 键的混合氧化物;并且,TiO₂ 和 ZrO₂ 能级间的相互作用能够延长光生电子-空穴对的分散时间。由于 TiO₂ 的导带高于 ZrO₂ 的导带,这样会使导带中的光生电子进入到 ZrO₂ 的导带中,形成有效的电荷分离。

另外,在光催化过程中,Ag 的功函数(Φ_m)高于半导体 TiO₂ 和 ZrO₂ 的功函数(Φ_s),因此,Ag 的 Fermi 能级低于 TiO₂ 和 ZrO₂ 的 Fermi 能级。当它们相互接触,导带电子从 Fermi 能级高的 TiO₂ 和 ZrO₂ 上转移到 Fermi 能级相对低的 Ag 上,形成空间电荷层并且银纳米颗粒的外层电子云密度增加。在电荷层中,Ag 表面将获得多余的负电荷,而在 TiO₂-ZrO₂ 表面上则有多余的正电荷。这样,半导体的能带就将向上弯曲,表面生成损耗层,在金属-半导体界面上形成能垒,即 Schottky 能垒,它是光催化中阻止电子-空穴再结合的一种能捕获电子的阱,其很容易捕获催化剂表面的光生电子,从而达到有效分离催化剂表面光生电子和空穴,最终达到提高光催化活性的目的^[40]。其对应机理见图 9 所示。另外,Ag 的加入能增加表面空穴和缺陷部位,它的极化效应能提高光生电子的转移可能性,同样能降低催化剂表面的光生电子-空穴对的再结合,提高量子产率。

由于三维有序大孔结构(3DOM)的催化剂具有均匀有序的大孔孔道,能够有效降低物质的扩散阻

力,大孔结构催化剂的孔径都在 50 nm 以上,大分子或大颗粒可以接触到催化剂的内表面,从而提高催化剂活性。因而,3DOM 结构、Ag/ZrO₂ 和 TiO₂ 间的协同作用能够降低能带、有效分散载流子、降低物质扩散阻力,提高了量子产率,从而提高了催化剂 3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的光催化性能。

3 结 论

采用聚苯乙烯(PS)微球作为模板剂,通过溶胶-凝胶法制备了三维有序大孔 Ag/ZrO₂-TiO₂ 复合材料,复合材料中 Ag 以单质形式存在,产物为有序大孔材料,且大孔的孔尺寸基本一致为 120 nm 左右。在紫外光照射作用下,3DOM Ag/ZrO₂-TiO₂ 的光催化活性明显高于单体市售 P-25、未经 PS 作用的 Ag/ZrO₂-TiO₂ 以及二元体系的 3DOM ZrO₂-TiO₂,这一方面是由于 3DOM 的孔道结构的有序性更有利于物质从各个方向进入孔内,为反应提供了更多的活性点,从而获得较高的光催化活性;另一方面 Ag 的掺杂产生的 Schottky 能垒有效分离催化剂表面光生电子和空穴,而金属氧化物间的复合又能延长电子-空穴对的分散寿命,它们间的协同作用大大提高了催化剂的光催化活性。

参考文献:

- [1] Herrmann J M. *Catal. Today*, **1999**,**53**(1):115-129
- [2] Paola A D, Augugliaro V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**,**155**(1/2/3):207-214
- [3] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano. Lett.*, **2006**,**6**(2):215-218
- [4] Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B*, **2003**,**42**(4): 319-335
- [5] Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**(40): 4908-4911
- [6] HUA Nan-Ping(华南平), WU Zun-Yi(吴遵义), DU Yu-Kou (杜玉扣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1081-1085
- [7] CHEN En-Wei(陈恩伟), YIN Dong-Hong(银董红), SONG Hui-Juan(宋慧娟), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(4):344-348
- [8] HAN Shi-Tong(韩世同), XI Hai-Ling(习海玲), SHI Rui-Xue (史瑞雪), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2003**,**16**(5):339-349
- [9] Litter M I. *Appl. Catal. B*, **1999**,**23**(2/3):89 - 114
- [10] YIN Qiang(尹强), LIAO Ju-Fang(廖菊芳), WANG Cong-Tai

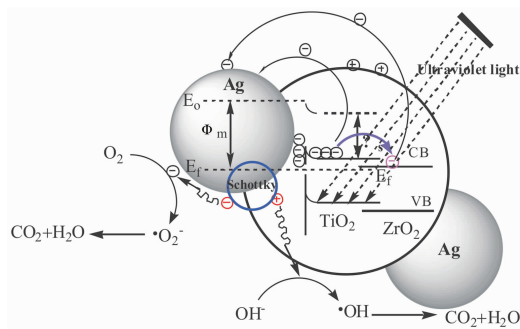


图9 Ag/ZrO₂ 和 TiO₂ 之间的相互作用机理图

Fig.9 Mechanism for the interaction effect on the Ag/ZrO₂ and TiO₂

- (王崇太), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2007**, **65** (19):2103-2108
- [11] Wang C H, Geng A F, Guo Y H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **301**(1):236-247
- [12] Li X, Tao F F, Jiang Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **308**(2):460-465
- [13] Liang H, Zhang Y, Liu Y. *J. Nat. Gas Chem.*, **2008**, **17**(4): 403-408
- [14] Li S, Zheng J T, Yang W Y, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(26): 4784-4786
- [15] Wang C H, Geng A F, Guo Y H, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**(21/22):2711-2714
- [16] LI Li(李莉), ZHAO Yue-Hong(赵月红), LI En-Shuai(李恩帅), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**, **32**(6):1323-1329
- [17] LI Li(李莉), LU Dan(陆丹), ZHAO Yue-Hong(赵月红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):451-456
- [18] Suh S, Mi H, Choi J R, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, **163**(1/2):37-44
- [19] Orler E B, Ontz D J, Moore R B. *Macromolecules*, **1993**, **26** (19):5157-5160
- [20] Yang J C, Jablonsky M J, Mays J W. *Polymer.*, **2002**, **43**(19): 5125-5132
- [21] Roucoux A, Schlz J, Patin H. *J. Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10): 3757-3778
- [22] Reddy B M, Reddy G K, Rao K N. *J. Mater. Sci.*, **2009**, **44** (18):4874-4882
- [23] Wang H H, Back S, Lee J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2009**, **146**(3): 355-361
- [24] Karunakaran C, Anilkumar P, Gomathisankar P. *Monatsh. Chem.*, **2010**, **141**(5):529-537
- [25] Yang X, Xu L L, Yu X D, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(6): 1224-1229
- [26] Kan C, Liu X H, Duan G R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **310**(2):643-647
- [27] Masuda G Y, Ohta Y, Koumoto H. *Chem. Mater.*, **2004**, **16** (13):2615-2622
- [28] HUANG Ning-Kang. *Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **1992**, **23**(2):121-125
- [29] Xin B, Jing L, Ren Z, et al. *Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(7): 2805-2809
- [30] Ren W, Ai Z, Jia F, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**, **69**(3/4):138-144
- [31] Wei Z, Xin Q, Guo X, et al. *Appl. Catal.*, **1990**, **63**(1):305-317
- [32] Galtayries A, Sporken R, Riga J, et al. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1998**, **88**-91:951-956
- [33] Moulder J F, Stick W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. USA: Perkin-Elmer Corp., **1992**.182-183
- [34] Rengaraj S, Li X Z. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, **243**(1/2):60-67
- [35] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, **57**(4):603-619
- [36] Holland B T, Blanford C F, Do T, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**(3):795-805
- [37] Géraud E, Rafqah S, Sarakha M, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(3):1116-1125
- [38] Srinivasan M, White T. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**(12): 4405-4409
- [39] Li J H, Kang W I, Yang X, et al. *Desalination*, **2010**, **255**(1/2/ 3):107-116
- [40] LIU Shou-Xin (刘守新), LIU Hong (刘鸿). *Basis and Application of Photocatalysis and Photoelectrocatalysis*, (光催化及光电催化基础与应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**, 32-38